

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開
昭57-28150

⑪ Int. Cl.³
C 08 L 53/02
// C 08 F 297/04

識別記号
庁内整理番号
7167-4J
7167-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)2月15日

発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭ ラジアル共重合体組成物

⑮ 特 願 昭55-145574

⑯ 出 願 昭51(1976)11月10日

優先権主張 ⑰ 1975年11月10日 ⑱ 米国(US)

①630607

⑲ 1975年11月10日 ⑳ 米国(US)

②630608

㉑ 特 願 昭51-135124の分割

㉒ 発 明 者 ローレンス・マーチン・フオド

アー

アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスビル・ラリアト・ドラ
イブ1324

㉓ 出 願 人 フィリップス・ペトロリウム
・コンパニー

アメリカ合衆国オクラホマ州バ
ートルスビル(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

ラジアル共重合体組成物

2. 特許請求の範囲

(1) モノビニル置換芳香族化合物／共役ジエンのラジアル樹脂状ブロック共重合体組成物であつて、この組成物及び構成成分は重合したモノビニル置換芳香族化合物ブロックを有する重合したモノビニル置換芳香族成分50ないし95重量%を有しており、このラジアル共重合体組成物の重合したモノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均角度指数が2.8ないし3.5の範囲内にあり、前記ラジアル共重合体組成物はモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンの少くとも2種の樹脂状ラジアルブロック共重合体の混練によつて形成されていて、前記少くとも2種の樹脂状重合体のそれぞれの重合したモノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均角度指数は2.8ないし3.5の範囲の外にあることからなるラジアル樹脂状ブロック共重合体組成物。

(2) 前記共重合体がモノビニル置換芳香族化合物と開始剤の多段階添加によつて製造される前記第(1)項記載の組成物。

(3) 前記共重合体が単一回分として重合帯中に開始剤とモノビニル置換芳香族化合物とを導入することによつて製造される前記第(1)項または第(2)項記載の組成物。

(4) 各共重合体がモノビニル置換芳香族化合物と開始剤、共役ジエンおよび多官能性カップリング剤の順次添加によつて製造される前記(1)項ないし第(3)項のいずれかに記載の組成物。

(5) 前記多官能性カップリング剤がポリエポキシド、ポリイミン、ポリイソシアネート、ポリハライドまたはポリケトンである前記第(4)項記載の組成物。

(6) 前記カップリング剤がエポキシ化大豆油である前記第(5)項記載の組成物。

(7) 前記ブロック共重合体の製造に使用する開始剤が有機リチウム化合物である前記第(1)項ないし第(6)項のいずれかに記載の組成物。

(8) 前記モノビニル置換芳香族化合物がスチレンであり、前記共役ジエンが1,3-ブタジエンである前記第(1)項ないし第(7)項のいずれかに記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとの高耐衝撃性樹脂状のラジアル (radial) 共重合体に関するものである。

ゴムをポリスチレンと混練 (blend) することによつて耐衝撃性ポリスチレンを製造することは周知である。このことは他の性質の実質的な犠牲に於てポリスチレンの耐衝撃性の改善をもたらすものである。米国特許第3,281,383号に於て開示されている通りのゴム状または樹脂状何れかのラジアルブロック共重合体を製造することは広く知られている。樹脂状であるよう十分に多い含量のモノビニル置換芳香族化合物で以てつくられたラジアルブロック共重合体は、モノビニル置換芳香族化合物が唯一回で添加されるときに見られる耐衝撃性低下に対抗するよう、モノビニル置換

特開昭57-28150(2)

芳香族化合物及び開始剤を二回以上に分割して添加するならば、高耐衝撃強度を有することも知られている。これは米国特許第3,639,517号に於て開示されている。また、すべてではないがいくつかのラジアルブロック共重合体は高耐衝撃強度を示すことも知られており、これには例えば、米国特許第3,639,517号を参照する。

高耐衝撃強度をもつブロック重合体を得ることは望ましいことである。

本発明によつて、ラジアル樹脂状のモノビニル置換芳香族化合物/共役ジエンブロック共重合体組成物が提供される。この組成物と構成成分は重合したモノビニル置換芳香族化合物ブロックを有する重合したモノビニル置換芳香族成分50ないし95重量%を有しており、このラジアル共重合体組成物の重合したモノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質指数が2.8ないし3.5の範囲内にあり、前記ラジアル共重合体組成物はモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンの少くとも2種の樹脂状ラジアルブロック共重合体のブレンド

によつて形成されていて、前記少くとも2種の樹脂状ラジアル重合体のそれぞれの重合したモノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質指数は2.8ないし3.5の範囲の外にあることから成る。

樹脂状という用語はゴム状性質をもたない通常は固体の物質を意味するために慣用的な意味に於て使用される。一般的には、このような物質は62より大きい、一般的には65より大きいショアーD硬度 (ASTM D-1706-61) をもつ。本発明のこれらの最終的組成物と構成成分は重合したモノビニル置換芳香族成分50乃至95重量%を有している。

高耐衝撃強度は樹脂形態と関連していることが見出された。モノビニル置換芳香族化合物ブロックの不均質指数が約2.8より小さいラジアルブロック共重合体の試料は、ポリスチレン連続体中に埋設された重合ジエンの球を特徴とする形態をもつ傾向がある。衝撃を受けた際に、ポリスチレン相はその荷重の大部分を吸収し、従つて低衝撃価が得られるが、一方、樹脂製造の場合には重合し

たスチレンブロックと重合したジエンブロックの交互層が存在して補強的な姿で作用する。ラジアルブロック共重合体について約3.5より大きい不均質指数の場合には、その形態は逆転して、重合ジエンの連続体の中に重合モノビニル置換芳香族化合物の球または楕円が見出されることとなる。この構造はチーズ状 (弱くふんわりとした) 生成物を与える。指摘した不均質指数以上での性質の変化はまたブロック分子量の大きな変動に基づく非相容性によつて影響される。

本発明の組成物は、もちろん、酸化防止剤、紫外線安定剤、充填剤、顔料、などのような慣用添加物を含むことができる。

不均質指数は重量平均分子量の数平均分子量に対する比であり式

$$HI = \bar{M}_w / \bar{M}_n = \frac{\left(\frac{w_1 s_1 M_{s1} + w_2 s_2 M_{s2}}{w_1 s_1 + w_2 s_2} \right)}{\left(\frac{n_1 M_{s1} + n_2 M_{s2}}{n_1 + n_2} \right)}$$

によつて表わされ、式中、

W は積分 (1 = 主要部、2 = 少量部) の重量であり

B はその積分のステレン含量であり

N は積分中のステレンブロックモル数であり

M₀ は積分中のステレンブロックの分子量である。

上記の式に於て使用される重量平均分子量と数平均分子量は単一分散を仮定して計算されるが、それは生成される各重合体の分子量分布が極めて狭いので合理的な近似である。そこで、開始剤のモル数はモノマーのグラム数に分れて重合体1モル当りのグラム数、すなわち数平均分子量(これは本質的には重量平均分子量と同じである)を与える。

過酸化物中で共重合体を実際に消化して重合ステレンブロックのみを残しゲル透過法クロマトグラフィーを用いて分析することに基づく過去の経験では、計算値が測定値と極めて一致することが示された。

計算の1例として分子量87,000、そのうち

$$\frac{(37.50+4.18) \times 10^3}{.50+.246} = \frac{41.68 \times 10^3}{.746} = \frac{55.87 \times 10^3}{1.58} = 1.58$$

$$\frac{(50.02+24.65) \times 10^3}{2.116} = \frac{74.67 \times 10^3}{2.112} = \frac{35.36 \times 10^3}{1.58}$$

この式は溶融された二つの重合体の組合せに対して向けられているが、三つ以上の重合体も使用できることは勿論である。この表現並びに次の調製法はこのようなひろがりを含むもので、三つ以上の重合体を使用することは本発明の領域内にある。本発明のブロック共重合体はモノビニル置換芳香族化合物と共役ジエンとからつくられる。

適当であるモノビニル置換芳香族化合物は分子あたり8乃至18個の炭素原子を含むものである。適当な化合物の例はステレン、3-メチル-ステレン、4-n-プロピルステレン、4-シクロヘキシルステレン、4-デシルステレン、2-エチル-4-ベンジルステレン、4-プロピル-1-トリルステレン、4-(4-フェニル-n-ブチル)ステレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニル-ナフタレン、など、及びそれらの混合物を含む。ステレ

特開昭57-28150(3)

75,000はステレン、である重合体58%と、分子量29,000、そのうち17,000はステレン、である重合体42%との混合物に対するHIを計算する。

$$M_{s1} = 75 \times 10^3$$

$$M_{s2} = 17 \times 10^3$$

$$W_1 = 0.58$$

$$W_2 = 0.42$$

$$S_1 = \frac{75 \times 10^3}{87 \times 10^3} = 0.862$$

$$S_2 = \frac{17 \times 10^3}{29 \times 10^3} = 0.586$$

$$N_1 = \frac{0.862 \times 58}{75 \times 10^3} = 0.667 \times 10^{-3}$$

$$N_2 = \frac{0.586 \times 42}{17 \times 10^3} = 1.45 \times 10^{-3}$$

$$HI = \frac{.58 \times .862 \times 75 \times 10^3 + .42 \times .586 \times 17 \times 10^3}{.58 \times .862 + .42 \times .586} = \frac{.667 \times 75 \times 10^3 + 1.45 \times 17 \times 10^3}{.667 + 1.45}$$

ンは好ましいモノビニル置換芳香族化合物であり、簡単のために、本発明は今後はステレン利用に關して述べられるが、本発明はモノビニル置換芳香族化合物としてステレン使用に限定されるものではない。

本発明に於て使用できる適当な共役ジエン及びその重合物は分子当り4乃至12個の炭素原子を有するものを含み、4乃至8個の炭素原子を含むものが好ましい。適当な化合物の例は1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、ビベリレン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、などである。好ましいジエンは1,3-ブタジエンであり、本発明は今後はブタジエンに關して述べられるが、ブタジエンは爾後は例示としてのみ引用されるものであつて、本発明はそれに限定されるべきものではない。

本発明に従つて用いられる重合開始剤は当業に於て周知であり有機リチウム開始剤として広く記述されている。好ましいものは炭化水素モノリチウム化合物であり、式RLiによつて表現すること

ができ、式中Rは分子あたり約1乃至20個の炭素原子を含む脂肪族、環脂族あるいは芳香族の基から選ばれる炭素水素基である。本発明に従つて使用に適する例示的開始剤は：n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、ナフチルリチウム、p-トリルリチウム、シクロヘキシルリチウム、エイコシルリチウム、などを含んでいる。n-ブチルリチウムは特に有効であるので現在では好ましい。

本発明の制約に従属する、各種ポリマーの製法の一般的な方法は米国特許第3,639,517号に記載されていて、ここにはスチレンあるいは他のモノビニル置換芳香族炭化水素とブタジエンまたは他の共役ジエンとの周期的重合が採用されている。

混練物中に於て用いられる本発明の二つ以上のラジアル重合体は、モノビニル置換芳香族炭化水素の多重回添加が必要でないことを除けば、米国特許第3,639,517号に記載の方法に従つて個々につくられる。簡単に、そこに概説された手順に従うと、スチレンまたは他のモノビニル置換芳

特開昭57-28150(4)

香族炭化水素とブタジエンあるいは他の共役ジエンとの順次的重合が実施され、そしてその後、生成するリチウムを溶媒とする重合体が多官能性処理剤で以てカップリングされる。前記の通り、本発明の混練物をつくるために用いられる各個ポリマーについてはモノビニル置換芳香族炭化水素と開始剤との単一回の供給のみが必要とされる。スチレンと1,3-ブタジエンとは現在好ましいモノマーである。

本発明に於て、上述の通りの二つの別々の重合から生ずる重合体溶液は一緒にされ、重合体溶液の均密混合物を形成するよう混合される。引續いて、この混合物は前記キツチエンらの特許に記載されている手順に従つて回収される。別々に回収された重合体の混合物をバンパリーミキサー、押出混練、ロールミル、溶液混合、などで強力混合することによつて形成させることも本発明領域内にある。

本発明の高耐衝撃強度をもつラジアルブロック共重合体の混練物を製造する一般的な方法は、各重

合体が異なるブロック長をもつ二つの重合体を形成させるための供給順序を与え、続いて次の通り混合することによつて総括される：

反応器 1	反応器 2
a) シクロヘキサン	シクロヘキサン
b) スチレン	スチレン
c) テトラヒドロフラン	テトラヒドロフラン
d) n-ブチルリチウム	n-ブチルリチウム
e) 50-60℃で重合化	50-60℃で重合化
f) ブタジエン	ブタジエン
g) 50-60℃で重合化	50-60℃で重合化
h) 多官能性処理剤	多官能性処理剤

- 1) 両溶液を一緒にする
- 2) 安定剤系を添加
- 3) 揮発分脱気
- 4) 仕上げ（粒またはペレットを形成）

各反応器に於て上記で与えられた順序は、多官能性処理剤によつてカップリングされて（スチレン-ブタジエン）_n Yで表わすことができるポリ

マーを形成するジブロックを形成するためのものであり、ここにYは多官能性処理剤でありnは3-7あるいはそれ以上の整数である。混練物の一つ以上の成分として、モノビニル置換芳香族炭化水素と開始剤との多重回添加によつてつくられその際ある理由のために生成重合体が規定外すなわち約2.8乃至3.5の範囲の外の不均質指数をもつ、一つ以上の重合体を用いることも本発明の領域内にある。そこで広くには、本発明は、各のラジアルブロック共重合体が約2.8乃至3.5の範囲の外の不均質指数をもつていても少くともその一つとして2.8より小さい共重合体を用い、これらのモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンとの2種のラジアルブロック共重合体を混練して、不均質指数が2.8乃至3.5の範囲内にある混練物を与えることができる。

例示のあるブロック共重合体の製造に於て本発明に従つて用いることができる例示的な多官能性処理剤は、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化大豆油、及び1,2,5,6,9,10-トリエポキ

シデカンのようなポリエポキシサイド；トリ（１－アジリジニル）ホスフィンオキシサイドのようなポリイミン；ベンゼン－１，２，４－トリイソシアネートのようなポリイソシアネート；１，４，７－ナフタレジオトリカルボキシアレヒドのようなポリアルデヒド；四塩化珪素のようなポリハライドまたは１，４，９，１０－アンスラセンテトロンのようなポリケトン；及びメチルトリメトキシシランのようなポリアルコキシシラン；である。

実施例 A 組

重合スチレンと重合ブタジエンを含む一連のジブロック系合体を 32 オンス（0.95 リットル）のガラス飲料水瓶中で製造し、分子あたり平均 4 個のエポキシサイド基を含有するエポキシ化大豆油で以てカプリングした。各実験に於ては、次の物製が装置下に於て次に示す順序で瓶へ添加された：

- 1) シクロヘキサン（ C_6H_{12} ）、次いでスチレン（B）の第一回増分

- 2) 5 分間暴風で掃気し、検をして、暴風で充満する
 - 3) テトラヒドロフラン（THF）
 - 4) n-ブチルリチウム（シクロヘキサン中で $0.023 g/cm^3$ ） $\cdot BuLi$
 - 5) $60^\circ C$ で 30 分間反応
 - 6) スチレンの第二回増分（もし使用されるならば）、そして $60^\circ C$ で 30 分間反応。……追加的な開始剤を添加しない。従つて前記キツチエンらの特許で試みられた意味に於けるスチレンの多重回添加ではない。
 - 7) ブタジエン（B）、 $60^\circ C$ で 30 分間反応。
 - 8) エポキシ化大豆油（ESO）、そして $60^\circ C$ で 30 分間反応。
 - 9) モノマー 100 重量部あたり（phm）2 重量部の安定剤系
- 使用された各成分の量は次表に示される。

第 A 表

個々のラジアルブロックコポリマーの形成

実験 番号	シクロヘキサン (cm^3)	第一回 B		THF (g)	有効 $BuLi^{(a)}$ (cm^3)	第二回 B		B		エポキシ化 大豆油
		(g)	(cm^3)			(g)	(cm^3)	(g)	(cm^3)	
1	400	26.5	29.1	0.073	2.0	0	0	27.5	45.4	0.27
2	400	50.0	55.0	0.023	3.2	28.7	31.5	7.3	12.0	0.43
3	400	31.9	35.0	0.013	2.0	0	0	23.1	38.1	0.27
4	400	50.0	55.0	0.023	3.2	23.1	25.4	11.9	19.6	0.43
5	400	36.2	39.8	0.013	2.0	0	0	17.8	29.4	0.27
6	400	50.0	55.0	0.023	3.2	18.8	20.6	17.2	28.4	0.43
7	220	27.7	30.5	0.013	6.7	0	0	23.0	28.0	0.25
8	400	50.0	55.0	0.023	1.7	28.0	30.8	12.2	20.0	0.45
9	220	32.4	35.6	0.013	6.7	0	0	18.4	30.4	0.25
10	600	50.0	55.0	0.023	1.7	23.0	25.3	16.9	27.7	0.45
11	220	38.4	42.1	0.013	6.7	0	0	12.7	21.0	0.25
12	600	50.0	55.0	0.023	1.7	17.5	19.2	22.5	37.1	0.45
13	220	24.0	26.4	0.013	6.7	0	0	26.0	43.0	0.25
14	400	50.0	55.0	0.023	1.7	32.3	35.5	7.7	12.7	0.45
15	400	40.5	44.5	0.013	2.0	0	0	15.5	22.3	0.27
16	400	50.0	55.0	0.023	3.2	14.5	15.9	21.5	35.5	0.43
17	175	11.6	12.8	0.006	3.2	0	0	12.5	20.6	0.27
18	310	39.0	42.9	0.011	0.8	0	0	3.9	6.4	0.07
19	175	15.4	16.9	0.006	3.2	0	0	8.7	14.7	0.27
20	310	35.2	38.7	0.011	0.8	0	0	7.7	12.7	0.07

(a) これよりやや多くのものが測定された触媒器に応じて用いられた。その有効量は毒を消すのに必要な少量のほかに使用された溶媒の量である。

(注)：偶数番号実験の各に於けるスチレンは安全のために二つの部分に分けて添加された。第一部分の重合後、残部が充填され重合された。かくして二つのスチレン部分から単一のポリスチレンブロックが形成された。すなわち追加的な開始剤が添加されないで前述定義の通りの多重回添加ではなかつた。

特開昭57-28150(6)

THF と BSO は各々 溶媒 cm^3 あたりに化合物 0.034 g を有するシクロヘキサン中溶液として添加される。

安定剤系はシクロヘキサン中に含まれる 1.5 phm のトリ (混合モノ、及びジノニルフェニル) ホスファイト (ワイトックス 312) と 0.5 phm の 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールから成るものである。

実施例 B 部

実施例の B 部に於てつくられる重合体セメントを、異なるポリスチレンブロック分子量をもつ重合体の混合物を含む比較用実験の場合を除いて、対で組合わせ、すなわち、実験 1 と 2、3 と 4、及び 5 と 6 などて組合わせて、各の場合に一つのセメントが得られた。各セメント混合物は完全に一緒に混練され、210°F (99°C) の真空中で揮発分を脱気され、その乾燥物質はロールミル上に於て、まとまりが始まつた後に 280°C (138°C) で 3 分間さらに試料を均質化並びに緻密化するために練られた。動的粘弾性測定用の

フィルム試料が 1 g の試料を 50000 psig (34.47 MPa ゲージ) で 4 分間、次いで 30000 psig (206.8 MPa ゲージ) で 1 分間、圧縮成型することによつてつくられた。試料はプレス中に冷水を通すことにより初圧 30000 psig 下で約 190°F (88°C) へ約 10-15 分間冷却し、次いで取り出された。動的弾性率及び動的損失角の測定はビプロンダイレクトリーディングビスコエラストメーター、DVV-II 型 (トヨインストルメント社、東京、日本) によつて実施された。実験はすべて幅約 $\frac{1}{8}$ インチ (0.05 cm)、長さ 1.2 インチ (3 cm)、厚さ約 10 ミル (0.025 cm) の圧縮成型フィルムから切り出された試験片についてなされた。試料は約 -100°C 乃至約 200°C の範囲の温度で 35 Hz に於て試験された。

第 B 表

第 1 表 セメント組 合せ実験	新 実験 番号	メルト ^(a) フロー (g/10分)	高分子量成分				低分子量成分				計算された スチレンブロック HI	ビプロン結果		
			ブロック分子量 ^(b) x 10 ⁻³				ブロック分子量 x 10 ⁻³					T(Tan δ最大)		
			S		B		S		B			T(Tan δ最大)		
			S	B	S	重量%	S	B	S	重量%		Tan δ最大	℃	備 考
15.16	1	3.3	56	38	56	100 ^(c)	na ^(c)		na	1.0	0.0265	-98	比較用	
5.6	2	4.7	60	30	60	62	50	50	50	38	1.0	0.0225	-95	、
3.4	3	2.0	65	20	65	62	44	62	44	38	1.0	0.0225	-93	、
1.2	4	2.9	69	12	69	62	37	76	37	38	1.1	0.0250	-98	、
11.12	5	2.3	110	76	110	62	16	10	16	38	2.2	0.0285	-95	、
9.10	6	1.4	120	56	120	62	13	16	13	38	2.5	0.0310	-91	、
19.20	7	2.7	123	54	123	64	13	16	13	36	2.7	0.0245	-91	、
7.8	8	1.3	128	40	128	62	12	18	12	38	2.8	0.0625	-87	本発明
13.14	9	1.8	135	26	135	62	10	22	10	38	3.1	0.0700	-83	、
17.18	10	4.5	136	28	136	64	10	22	10	36	3.1	0.1050	-81	、
na	11	6	56	19	na	100	na		na	1.0	0.027	-93	比較用 ^(d)	
na	12	6	139	11	na	62	11	11	na	38	3.0	0.149	-78	、 ^(e)

(a) ASTM 試験法 D 1238-62T に従い 200°C で荷重 5 磅で測定。

(b) 上述の通り計算されたブロックの数平均分子量で、これは本質的に単分散性であるので重量平均と同一である。

(c) 適用できず。

(d) <10 インチ-ポンドの落橋衝撃値。

(e) 53.0 インチ-ポンドの落橋衝撃値。

(f) 両ポリマーは本質的に同等である。

試験結果、本質的にはビブロン結果を論ずるにあたり、最大損失正切 ($\tan \delta$ 最大) の大きさと $\tan \delta$ 最大がポリブタジエンブロックに対しておこる温度が重合体形態の基準として用いられていることに注意されたい。他の重合体についての研究から、高い $\tan \delta$ 最大の値すなわち約 0.045 乃至約 0.200 またはそれ以上の値を約 -87 乃至約 -75℃ の範囲の T ($\tan \delta$ 最大) とともに示す試験試料は、約 20 インチ・ポンドから試験限度 80 インチ・ポンドより大きい値にわたる範囲の落下ダート衝撃値をもつことが認められる。比較用試験 12 に例示され 0.149 の $\tan \delta$ 最大、-78℃ の T ($\tan \delta$ 最大)、53.0 インチ・ポンドの落下ダート衝撃及び 3.0 の HI をもつ、前記キツチエンらの特許に記述された型の多重添加ポリマーについて撮られた顕微鏡写真は層状形態を保有することが示されている。実験 8、9 及び 10 の本発明ポリマーは必要とする HI 値 (2.8 乃至 3.1)、必要とする $\tan \delta$ 最大値 (0.0625 乃至 0.1050) 及び必要とする T ($\tan \delta$ 最大)

う約 0.045 より小さい $\tan \delta$ 最大は、この球状形態を示す重合体について典型的なものである。

代理人 浅 村 皓

外 2 名

特開昭57-28150(7)

値 (-87 乃至 -81) を保有するので、これらの重合体は層状形態を示しかつそれ故それらの落下ダート衝撃値は、もし実験すれば、20 及び 80 インチ・ポンドの間に入るであろうことが推論される。

比較用実験 11 は上記キツチエンらの特許の多段階添加重合体及び本発明混練物に比較して比較的低い衝撃強度を示す、スチレン及び開始剤の代表的な単一回添加ポリマーの性質を示している。単一回添加ポリマーについて撮られた顕微鏡写真はブタジエンの球がポリスチレン連続体の中に埋没した球状形態をもつことを示している。衝撃時に於て、ポリスチレン相が負荷の大部分をとり、従つてこれらの重合体は比較的低い衝撃値を示す。比較用実験 1 乃至 7 は比較用実験 11 の重合体のもつ球状形態を類推によつてまた保有する重合体についての例証である。何故ならば各ポリマーの HI 値は 2.8 より小さいからである。比較用実験 1 乃至 7 についてのビブロン試験結果、すなわち、約 -88℃ より低い T ($\tan \delta$ 最大) 値をとる

This Page Blank (uspto)